

29.08.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 8月30日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-252884
[ST. 10/C]: [JP2002-252884]

出 願 人
Applicant(s): 旭有機材工業株式会社

REC'D 17 OCT 2003

WIPO PCT

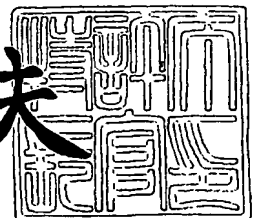
PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

Best Available Copy

2003年10月 1日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 14-A-7

【提出日】 平成14年 8月30日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 8/00

【発明の名称】 ビスフェノールノボラック樹脂及びその製造方法、並び
にビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂

【請求項の数】 4

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 稲富 茂樹

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津 2 6 番地の 4 旭
有機材工業株式会社 愛知工場内

【氏名】 篠原 寛文

【特許出願人】

【識別番号】 000117102

【氏名又は名称】 旭有機材工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096828

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡辺 敬介

【電話番号】 03-3501-2138

【選任した代理人】

【識別番号】 100059410

【弁理士】

【氏名又は名称】 豊田 善雄

【電話番号】 03-3501-2138

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 004938

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9807698

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ビスフェノールノボラック樹脂及びその製造方法、並びにビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲル濾過クロマトグラフにより測定した未反応ビスフェノールが15%以下であり、かつ重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)が1.4～2.0であることを特徴とするビスフェノールノボラック樹脂。

【請求項2】 常圧下もしくは加圧下において、ビスフェノール類とアルデヒド類とを、ビスフェノール類100質量部に対し25質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性かつ水可溶性含酸素有機溶媒と、の存在下で不均一系反応させることを特徴とするビスフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項3】 反応補助溶媒が、アルコール類、多価アルコール系エーテル、多価アルコール系エステル、アセトン、1,4-ジオキサン、プロピレングリコールの群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項2に記載のビスフェノールノボラック樹脂の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載のビスフェノールノボラック樹脂をエポキシ化してなることを特徴とするビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、未反応ビスフェノールが少なくかつ分散度の狭いビスフェノールノボラック樹脂及びその製造方法、並びに前記ビスフェノールノボラック樹脂をエポキシ化して得られるビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来、集積回路基盤に用いられる半導体パッケージは、はんだ付け時の急激な温度変化を受けてクラックを生じやすいことから、一般にパッケージ中のシリカ系フィラーを増量して線膨張率を低下させる方法が検討されている。このため、

パッケージ用樹脂として用いられてきたビスフェノールノボラックエポキシ樹脂も、最近では熔融粘度が低く、しかも高い架橋密度が得られるタイプへ移行されてきている。かかる技術進化に付随してエポキシ樹脂製造用ベースレジンとして使用されてきたビスフェノールノボラック樹脂についても、架橋密度の向上に寄与しない未反応ビスフェノールが少なく、かつ低粘度化が可能な分散度が狭い範囲に集約された樹脂で、しかも取り扱い上支障のない軟化点を有するビスフェノールノボラック樹脂が求められている。特に、ビスフェノールAについてはいわゆる環境ホルモンとして自然環境や人体に対する影響も問題とされていることから、鋳物や建材等のバインダー用樹脂及びエポキシ樹脂製造用ベースレジンとして用いられているビスフェノールノボラック樹脂中の未反応ビスフェノールを低減させることが求められている。

【0003】

一方、従来のビスフェノールノボラック樹脂は、酸触媒の存在下、ビスフェノール類とアルデヒド類とを所望の縮合度まで反応させて初期縮合物を合成した後、減圧下に高温濃縮し製造されている。しかしながら、この方法だと樹脂中に未反応ビスフェノールが20%以上残ってしまうが、これを取り除くためにはコストの上昇及び除去処理工程を伴うため、20%以上の未反応ビスフェノールを含んだまま使用されているのが現状である。このような事情から、未反応ビスフェノールが少ないビスフェノールノボラック樹脂を容易に製造する方法が求められていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、未反応ビスフェノールが少なく、また狭い分散度を有するビスフェノールノボラック樹脂及びこのような特質を有するビスフェノールノボラック樹脂の製造方法、並びにこのビスフェノールノボラック樹脂をエポキシ化してなるビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を克服するために鋭意研究した結果、特定量のリン酸

類及び特定の有機溶媒を含む相分離状態下、即ち不均一系でビスフェノール類とアルデヒド類とを縮合反応させることにより、未反応ビスフェノールが少なく分散度が狭いビスフェノールノボラック樹脂を製造できることを見出し、この知見をもとにしてさらに研究を重ね本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち、本発明は、ゲル濾過クロマトグラフにより測定した未反応ビスフェノールが15%以下であり、かつポリスチレン換算の数平均分子量(M_n)が550~950で重量平均分子量(M_w)と数平均分子量の比(M_w/M_n)が1.4~2.0であることを特徴とするビスフェノールノボラック樹脂である。

【0007】

また、他の本発明は、常圧下もしくは加圧下において、ビスフェノール類とアルデヒド類とを、ビスフェノール類100質量部に対し25質量部以上のリン酸類と、反応補助溶媒として非反応性かつ水可溶性含酸素有機溶媒と、の存在下で不均一系反応させることを特徴とするビスフェノールノボラック樹脂の製造方法である。

【0008】

また、他の本発明は、前記ビスフェノールノボラック樹脂をエポキシ化してなることを特徴とするビスフェノールノボラックエポキシ樹脂である。

【0009】

【発明の実施の形態】

本発明において、反応原料として用いられるビスフェノール類とアルデヒド類との配合比(アルデヒド類/ビスフェノール類)は、モル基準で、好ましくは0.60~0.90、より好ましくは0.70~0.80である。配合比が0.60未満では未反応ビスフェノール類を15%以下に抑えることが難しく、逆に0.90を超えると高分子量成分の生成が急激となり分散度が広がる傾向がある。

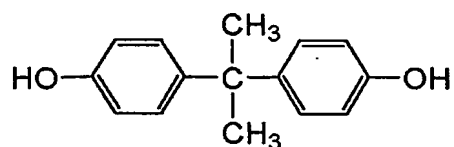
【0010】

前記ビスフェノール類としては、例えば、以下に示す、ビスフェノールA(1)、ビスフェノールF(2)、ビス(2-メチルフェノール)A(3)、ビス(

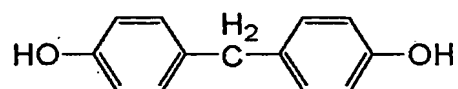
2-メチルフェノール) F (4)、ビスフェノール S (5)、ビスフェノール E (6)、ビスフェノール Z (7) などが挙げられるが、これらの中でも低コストで入手しやすいビスフェノール A が一般的に用いられる。

【0011】

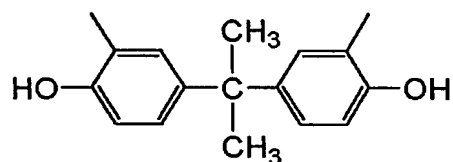
【化1】



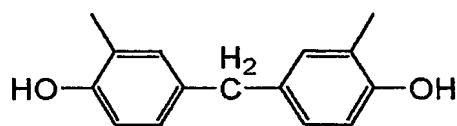
(1)



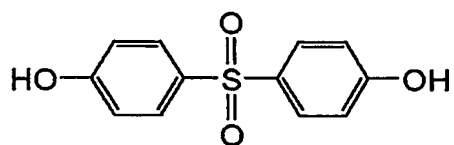
(2)



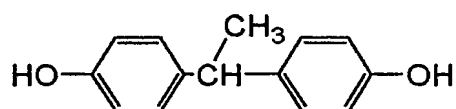
(3)



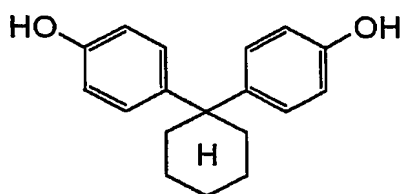
(4)



(5)



(6)



(7)

【0012】

一方、アルデヒド類としては、例えばホルムアルデヒド、ホルマリン、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、アセトアルデヒド、パラアルデヒド、プロピオンアルデヒドなどが挙げられる。中でも分散度の観点から、特にパラホルムアル

デヒドが好ましく用いられる。

【0013】

これらの反応原料はいずれも例示に限定はされず、またそれぞれ、単独で又は2種以上を併用しても良い。

【0014】

また、反応触媒として用いられるリン酸類はビスフェノール類とアルデヒド類との相分離反応（不均一系反応）の場を形成する重要な役割を果たすものであり、このようなリン酸類の例としては、例えばメタリン酸、ピロリン酸、オルトリン酸、三リン酸、四リン酸等のポリリン酸、無水リン酸及びこれらの混合物などが挙げられるが、低コストで入手しやすいオルトリン酸水溶液、例えば75質量%リン酸、89質量%リン酸等が一般に挙げられる。

【0015】

かかるリン酸類の配合量は、相分離効果（未反応ビスフェノールの低減及び分散度の制御）に大きく影響を与えるが、ビスフェノール類100質量部に対して25質量部以上を必要とし、また、その上限量は特に限定されるものではないが、反応容積効率、安全性などを勘案すると、好ましくは40～100質量部である。配合量が25質量部未満では、未反応ビスフェノールが低減せずに高分子量成分の生成が促進されるために分散度が広くなり、好ましくない。なお、70質量部以上のリン酸類を使用する場合には、反応系への分割投入により、反応初期の発熱を抑えて安全性を確保することが望ましい。

【0016】

また、反応補助溶媒は、相分離反応の促進および未反応ビスフェノール類の低減に極めて重要な役割を果たし、非反応性で水可溶性の含酸素有機溶媒が用いられる。好ましい具体例としては、アルコール類、例えばメタノール、エタノール、プロパノール；ブタンジオール類、プロパンジオール類、ペンタンジオール類、ヘキサンジオール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコール類、グリセリン；多価アルコール系エーテル、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレ

ングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノペンチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールエチルメチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル等のグリコールエーテル類；多価アルコール系エステル、例えばエチレングリコールアセテート等のグリコールエステル類、1, 4-ジオキサン、ジメチルスルホキシド、アセトンなどが挙げられる。これらの中でも、メタノール、アセトン、エチレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ジオキサン、プロピレングリコールなどが特に好ましい。

【0017】

前記反応補助溶媒は、上記の例示に限定されず、上記の特質を有しかつ反応時に液体を呈するものであれば固体でも使用することができるし、またそれぞれを単独で又は2種以上を併用してもよい。反応補助溶媒の配合量としては、ビスフェノール類100質量部に対して20～200質量部が好ましく、より好ましくは40～100質量部である。配合量が20質量部未満だと未反応ビスフェノール類を15%以下に抑えることが難しい傾向にあり、また200質量部を超えると反応速度及び容積効率の点から生産性の低下は免れにくい傾向にある。

【0018】

そして、ビスフェノールノボラック樹脂（以下、BPN樹脂という）は、まず上述したビスフェノール類とアルデヒド類とを、リン酸類及び反応補助溶媒の存在下に攪拌混合しながら相分離反応を進めて縮合物を合成する。この際、相分離効果（特にビスフェノール4量体以上の高分子量成分の生成抑制）の観点から、反応を始める前にあらかじめ系内の水分量を15質量%以下、好ましくは10質量%以下にしておくことが好ましい。また、この時の反応は常圧もしくは加圧下のどちらでも良いが、加圧下においては反応速度を上げることができる。

【0019】

なお、反応終了後は例えば、非水溶性有機溶媒（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）を添加混合してビスフェノール類とアルデヒド類との縮合物を溶解した後、静置して2層に分離させる。次に、分液して得られた下

層からリン酸類と反応補助溶媒を回収し、上層は湯や水で水洗してリン酸類を除去した後、減圧蒸留により非水溶性有機溶媒を回収してBPN樹脂を得ることができる。

【0020】

また、ビスフェノール類とアルデヒド類との反応温度としては、常圧下においては反応効率及び相分離効果の観点から、一般に70℃以上の温度が採用されるが、好ましくは未反応ビスフェノール類及び生成したビスフェノールノボラック樹脂の分解防止の観点から80～120℃の範囲である。反応時間としては、反応温度、リン酸類の配合量、反応系の含水量などにより異なるため一概に限定はできないが、一般的には1～24時間程度である。また、この反応は相分離反応を利用した方法を採用しているため、攪拌混合による両相の微細化は後記の反応温度と同様に反応効率を高める上で重要であり、これにより原料のビスフェノール類の樹脂への転化が促進される。

【0021】

かくして得られたBPN樹脂は、上述したように(1)環境ホルモン問題並びに樹脂硬化物の架橋密度を勘案するとモノマー(未反応ビスフェノール)がGPC測定で15%以下であり、好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下で、かつ(2)ポリスチレン換算の重量平均分子量(M_w)と数平均分子量(M_n)との比(M_w/M_n)、いわゆる分散度が1.4～2.0の範囲にある分散度を有する非硬化性樹脂である。分散度は樹脂が本来有する多分子性の観点から単分散に近づく1.4未満にすることは困難であり、逆に2.0を超えると樹脂の低粘度化が困難となる。かかる条件を満たす場合、一般に数平均分子量は550～950、好ましくは550～800の範囲にある。数平均分子量が550未満では硬化性が低下し、逆に950を超えると樹脂の低粘度化が困難となる。

【0022】

[作用]

本発明方法によって、従来製法より未反応ビスフェノール含有量が少なく、また分散度が狭いBPN樹脂が得られる理由は、必ずしも明確ではないが次のように推察される。

【0023】

相A（主にビスフェノール類、一部反応補助溶媒）と相B（主にリン酸類、アルデヒド類及び反応補助溶媒）との相分離反応において、相B中の反応補助溶媒の溶解作用により、相Aから相Bに移動した低分子量成分は、多量のリン酸類の触媒作用のもとアルデヒド類と速やかに反応するとともに、相B中に溶解できない程度に成長した縮合物は、アルデヒド類やリン酸類が少ない相Aに移動する。このため、低分子量成分は低減し、高分子量成分の生成は抑制される。その結果、未反応ビスフェノール類が少なく、分散度が狭いBPN樹脂を得ることができるものと推察される。

【0024】

【実施例】

次に、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定される物ではない。なお、実施例に記載の「部」及び「%」は、すべて質量部及び質量%を示す。

【0025】

また得られたビスフェノールAノボラック樹脂（以下、BPAN樹脂とする）、採取した縮合物及びエポキシ樹脂の特性については下記の試験法により測定した。

【0026】

(I) 分散度 (M_w/M_n)

分散度 (M_w/M_n) は、分子量分布の幅を示す指標であり、東ソー株式会社製GPC（ゲル濾過クロマトグラフSC-8020、カラム（TSK gel）：G2000H_{XL}+G4000H_{XL}、検出器UV-8011（ λ : 254 nm）、キャリアー：テトラヒドロフラン1 ml/min、カラム温度：38℃）の測定により、標準ポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) 及び数平均分子量 (M_n) を求めて分散度 (M_w/M_n) を算出し、数値が小さく1.00に近いことは分散度が狭い樹脂であると評価した。

【0027】

(II) 未反応ビスフェノールA及び高分子量成分の含有量 (%)

GPC測定で得られた分散度の全面積に対するモノマー及び高分子量成分（ビスフェノールA 4量体以上）の面積を百分率で表示する面積法によって算出し、それぞれの成分含有量とした。

【0028】

(III) 軟化点 (°C)

JIS-K6910に記載された環球法に準拠し、株式会社メイテック製環球式自動軟化点測定装置ASP-MGK2を使用して測定した。

【0029】

(IV) コーンプレート熔融粘度 (Pa · s / 180°C)

コーンプレート熔融粘度計（東亜工業株式会社製CONE PLATE VISCOMETER MODEL CV-1）により測定した。

【0030】

(V) エポキシ当量 (g / eq)

JIS-K-7236（指示薬滴定法 / 0.1N過塩素酸酢酸溶液で滴定）により測定した。

【0031】

<実施例1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、ビスフェノールA（BPA）を228部、37%ホルマリン（F）を64.9部（F/BPA=0.80）、89%リン酸を136.8部（53.4%/BPA）、エチレングリコールモノメチルエーテル（メチルセロソルブ）114部（50%/BPA）を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態（2相混合物）のもとで、102℃まで昇温し、98～102℃の温度で1時間縮合反応を行なってから反応を停止し、生成した縮合物から少量の試料を採取した。

【0032】

次いで、攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを追加して縮合物を溶解した後、攪拌混合を停止して内容物を分液フラスコ内に移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液層（上層）とリン酸水溶液層（下層）に分離させた。次いで、リン酸水溶液層を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を

除いた後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトン完全に除去してBPAN樹脂239部を得た。

【0033】

得られたBPAN樹脂及び縮合物については、冒頭記載の試験法により、各特性を測定した。それらの結果を表1に示す。

【0034】

<実施例2～4>

実施例1において、反応補助溶媒として用いたメチルセロソルブを表1に記載の各反応補助溶媒に変更した以外は、実施例1に記載の要領に準じて合成して、縮合物及びBPAN樹脂を得た。得られたBPAN樹脂及び縮合物については、前記の試験法に基き、各特性を測定した。これらの結果を表1に示す。また、実施例3のBPAN樹脂のGPCチャートを図1に示す。

【0035】

<実施例5>

実施例1において、アルデヒド類として用いた37%ホルマリン64.9部を92%パラホルム26.1部に変更し、さらに反応補助溶媒として用いたメチルセロソルブを1,4-ジオキサンに変更した以外は実施例1に記載の要領に準じて合成して、縮合物及びBPAN樹脂を得た。得られたBPAN樹脂及び縮合物については、前記の試験法に基き、各特性を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0036】

<実施例6>

温度計、攪拌装置を備えた耐圧反応容器内に、ビスフェノールA(BPA)を114部、92%パラホルムアルデヒド(PF)を13.1部(PF/BPA=0.80)、89%リン酸を68.4部(53.4%/BPA)、メタノール57部(50%/BPA)を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態(2相混合物)のもとで、110℃まで昇温し、そのまま同温度で1時間縮合反応を行った。その時の内部圧力は0.30MPaであった。その後、縮合反応を停止し、生成した縮合物から少量の試料を採取した。

【0037】

次いで、攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを添加して縮合物を溶解した後、攪拌混合を停止して内容物を分液フラスコ内に移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液層（上層）とリン酸水溶液層（下層）に分離させた。次いで、リン酸水溶液層を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗してリン酸を除いた後、再び内容物を反応容器内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトンを完全に除去してBPAN樹脂116部を得た。

【0038】

得られたBPAN樹脂及び縮合物については、冒頭記載の試験法により、各特性を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0039】

<実施例7>

実施例6において反応補助溶媒として用いたメタノールをアセトンに変更した以外は実施例6に記載の要領に準じて合成して、縮合物及びBPAN樹脂を得た。得られたBPAN樹脂及び縮合物については、前記の試験法に基き、各特性を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0040】

<比較例1>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、ビスフェノールA（BPA）を228部、37%ホルマリン（F）を64.9部（ $F/BPA=0.80$ ）、89%リン酸を136.8部（ $53.4\%/BPA$ ）を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態（2相混合物）のもとで100℃まで昇温し、そのまま98～100℃の温度で縮合反応を試みたが、GPC測定の結果、目的としたビスフェノールAノボラック樹脂は全く得られなかった。

【0041】

<比較例2（従来例）>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、ビスフェノールA（BPA）を114部、47%ホルマリンを51.1部（ $F/BPA=0.80$ ）、純水を13.9部を仕込んだ後、70℃まで昇温しBPAを溶解させた後、B

PAを114部投入し溶解させた後、蔞酸2.28部(1%/BPA)を投入した。その後、徐々に100℃まで昇温して95~100℃の温度で2.5時間縮合反応を行なって縮合物を少量採取した。次いで、常圧濃縮、減圧濃縮してBPAN樹脂238.6部を得た。得られたBPAN樹脂及び縮合物については、冒頭記載の試験法により、各特性を測定した。これらの結果を表1に示す。また、BPAN樹脂のGPCチャートを図2に示す。

【0042】

<比較例3(従来例)>

比較例2において、47%ホルマリンを51.1部($F/BPA=0.80$)から41.5部($F/BPA=0.65$)に、純水を13.9部から19.1部に変更した以外は比較例2と同様にして縮合物を少量採取した後BPAN樹脂234.1部を得た。得られたBPAN樹脂及び縮合物については、冒頭記載の試験法により、各特性を測定した。これらの結果を表1に示す。

【0043】

<比較例4>

温度計、攪拌装置、コンデンサーを備えた反応容器内に、ビスフェノールA(BPA)を228部、37%ホルマリン(F)を64.9部($F/BPA=0.80$)、89%リン酸を45.6部(17.8%/BPA)、エチレングリコール114部(50%/BPA)を仕込んだ後、攪拌混合により形成される白濁状態(2相混合物)のもとで、100℃まで昇温し、98~100℃の温度で5時間縮合反応を行なってから反応を停止し、生成した縮合物から少量の試料を採取した後、実施例1と同様にしてBPAN樹脂を得た。

【0044】

得られたBPAN樹脂及び縮合物については、冒頭記載の試験法により、各特性を測定した。それらの結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

配合条件	原料	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例2	比較例3	比較例4
		228 64.9	228 64.9	228 64.9	228 64.9	228 26.1	114	114	228	228	228 64.9
配合条件	ビスフェノールA 37%ホルマリン 47%ホルマリン 92%パラホルム 純水										
	配合比(F/BPA)	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.80	0.85	0.80
	触媒 89%リン酸水溶液 硫酸	136.8	136.8	136.8	136.8	136.8	68.4	68.4	0.0	0.0	45.6
	使用量(%/BPA)	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	53.4	1.0	1.0	17.8
	反応補助溶剤および使用量(%/ BPA)	メチルセロ ソルブ(50)	エチレン グリコー ル(50)	ジエチレ ングリコー ル(50)	1,4-ジオ キサン (50)	1,4-ジオ キサン (50)	メタノール (50)	アセトン (50)	なし	なし	エチレン グリコー ル(50)
	含水率(%)	10.3	10.3	10.3	10.3	3.4	3.4	3.4	13.9	14.1	10.1
	反応時間(時間)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	2.5	3.0	5.0
	反応温度(°C)	98~102	98~103	98~102	98~101	98~106	110	110	95~100	97~100	98~100
	反応系中の内圧(MPa)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0
	分子重量分布	5.78 61.95	8.67 49.15	6.07 58.64	4.78 51.46	5.43 42.25	9.32 50.55	8.82 41.40	14.19 65.62	20.38 51.39	18.12 56.19
BPAN樹 脂の特性	未反応ビスフェノールA含有量										
	数平均分子量(Mn)	832	688	767	805	672	722	753	745	566	692
	重量平均分子量(Mw)	1500	1090	1460	1250	940	1105	1227	2900	1390	1524
	分散度(Mw/Mn)	1.81	1.59	1.91	1.55	1.40	1.53	1.63	3.89	2.45	2.20
	溶解粘度(Pa·s/180°C)	3.33	0.60	1.91	1.92	1.07	1.49	0.59	4.16	0.19	0.53
	軟化点(°C)	133	122	130	129	124	129	121	131	116	117

【0046】

表1の結果から、本発明方法において製造したビスフェノールAノボラック樹

脂は従来例に比較すると未反応ビスフェノールAの含有量が35～45%低減したものであることが確認された。例えば実施例4と比較例2を比較すると、実施例4は同じモル比にもかかわらず未反応ビスフェノールAの含有量が約1/3に低減しており、さらに分散度も大幅に改善することができた。しかも、未反応ビスフェノールAが少ないにもかかわらず、180℃での熔融粘度は比較例2で製造したBPAN樹脂の半分以下に低下させることができた。また、反応時間も従来の2.5時間から1時間に大幅に短縮できた。また、アルデヒド類の種類を実施例4の37%ホルマリンから実施例5の92%パラホルムアルデヒドに変更すると、さらに分散度及び熔融粘度が改善されることが確認された。

【0047】

<実施例8>

温度計、攪拌装置、コンデンサー、滴下ロートを備えた反応容器内に、実施例3で得られたBPAN樹脂（水酸基当量119 g/eq）を60部、エピクロロヒドリンを349.7部、n-ブタノール120部を仕込んだ後、70℃まで昇温しBPAN樹脂を完全に溶解させた。次いで、50℃まで冷却し48%水酸化ナトリウム水溶液46.2部を滴下し、滴下終了時には内温が70℃になるよう徐々に昇温させた。滴下終了後、70℃にて0.5時間エポキシ化反応を行ってから反応を停止し、内温を室温まで冷却させた後、攪拌混合しながらメチルイソブチルケトンを追加して内容物を溶解させた。次いで、内容物を分液フラスコに移して静置し、メチルイソブチルケトン溶液層（上層）と水酸化ナトリウム水溶液層（下層）に分離させた。次いで、水酸化ナトリウム水溶液層を除去し、メチルイソブチルケトン溶液を数回水洗して水酸化ナトリウムを除いた後、再び内容物を反応溶液内に戻し、減圧蒸留によりメチルイソブチルケトン、過剰のエピクロロヒドリンを完全に除去してBPANエポキシ樹脂85部を得た。得られたBPANエポキシ樹脂については、冒頭記載の試験法により、各特性を測定した。それらの結果を表2に示す。

【0048】

<比較例5（従来例）>

実施例8において、実施例3で得られたBPAN樹脂60部を比較例2で得ら

れたBPAN樹脂（水酸基当量119 g／eq）60部に変更した以外は実施例8と同様にしてBPANエポキシ樹脂を得た。得られたBPANエポキシ樹脂については、冒頭記載の試験法により、各特性を測定した。それらの結果を表2に示す。

【0049】

<比較例6（従来例）>

実施例8において、実施例3で得られたBPAN樹脂60部を比較例3で得られたBPAN樹脂（水酸基当量119 g／eq）60部に変更した以外は実施例8と同様にしてBPANエポキシ樹脂86.6部を得た。得られたBPANエポキシ樹脂については、冒頭記載の試験法により、各特性を測定した。それらの結果を表2に示す。

【0050】

【表2】

		実施例8	比較例5	比較例6
BPAN樹脂の合成条件及び分子量分布	原料配合比(F/BPA)	0.80	0.80	0.65
	反応補助溶剤及び使用量(%/BPA)	ジエチレン グリコール (50)	なし	なし
	触媒種及び配合量(%/BPA)	89質量% リン酸水 溶液 (53.4)	砒酸(1)	砒酸(1)
	分子量分布	6.07 58.64	14.19 65.62	20.38 51.39
	数平均分子量(Mn)	767	745	566
	重量平均分子量(Mw)	1460	2900	1390
エポキシ樹脂の諸特性	分散度(Mw/Mn)	1.91	3.89	2.45
	エポキシ当量(g/eq)	225.7	214.5	232.9
	溶融粘度(Pa・s/180°C)	0.24	0.60	0.08
	軟化点(°C)	82.3	83.9	68.3
	Tg(°C)	205	205	170

【0051】

<評価例>

実施例8及び比較例5、6で製造したBPANエポキシ樹脂20gと硬化剤としてフェノールノボラック（旭有機材工業（株）製、Mw；959、Mn；611）10gをアルミカップ中で加熱溶融混合した。次いで該混合物10gと2-メチルイミダゾール（硬化促進剤）0.05gとをコーヒーミルで粉碎混合して

混合物を作成した後、該混合物 6 g と無機フィラーとしてクリスタライト A-1（（株）龍森製）14 g とを再度コーヒーマルで 30 秒間粉碎混合して試料を作成した。

【0052】

次いで、180℃に加熱した50×70×2.5 mmの成形金型に前記試料を18 g投入し、20 t プレス機でコンプレッション（ $8.4 \times 10^6 \text{ Pa}$ （ 86 kg/cm^2 ）により加圧成形して70×50×2.5 mmの成形体を得、ラソーで12×50×2.5 mmの寸法に切り取りテストピースを作成した。次に、該試験片を引っ張り試験用治具に挟み込んだ後、レオメトリック・サイエンティフィック・エフ・イー株式会社製アレス粘弾性測定システム（Advanced Rheometric Expansion System）を用いたトーション法により上記成形体の粘弾性を測定した。なお、測定条件はひずみ0.01%、周波数10 Hz、引っ張り荷重15 g、測定温度範囲25～300℃、昇温速度10℃/分、測定回数1回/30秒である。

【0053】

図3のレオメーター測定結果から、温度上昇時の $\tan \delta$ 挙動を比較すると、実施例8のBPANエポキシ樹脂を用いて作成したテストピースは、大きな重量平均分子量を有する比較例5のBPANエポキシ樹脂を用いて作成したテストピースと同等の T_g 値（架橋密度）を有し、同等の重量平均分子量を有する比較例6のBPANエポキシ樹脂を用いて作成したテストピースよりも高い T_g 値を有した。このことから、本発明BPAN樹脂より製造したBPANエポキシ樹脂の硬化物は、比較例6で製造したBPANエポキシ樹脂より架橋密度は高く比較例5で製造したBPANエポキシ樹脂と同等であることが確認された。しかし、熔融粘度は比較例5で製造したBPANエポキシ樹脂の半分以下であるが、比較例6で製造したBPANエポキシ樹脂より高くなった。即ち、未反応ビスフェノールAの含有量及び分散度は、架橋密度及び熔融粘度に影響を与えることが確認された。

【0054】

【発明の効果】

本発明のBPN樹脂は、次のような効果を奏するため、例えばエポキシ樹脂用ペースレジン、IC封止剤、積層板等のバインダーを始めとして鋳物や建材用のバインダーとしても有用である。

【0055】

(1) 本発明においては、リン酸類と反応補助溶媒の存在下でリン酸相分離反応を行うため、未反応ビスフェノール類の含有量が大幅に低減されると共に高分子量成分の生成も抑制され、分散度の狭いBPN樹脂が得られる。

【0056】

(2) 本発明のBPN樹脂をエポキシ化して得られるビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂は、熔融粘度を従来型高分子量樹脂の半分以下に低減できると同時に、架橋密度に関しては従来型高分子量樹脂とほぼ同等に保持できるため、耐熱性を損なうことなく成形性や流動性の向上を図ることができる。

【0057】

(3) 従来型樹脂よりも未反応ビスフェノール類の含有量は大幅に低減されているにもかかわらず、特に加圧下において反応時間を大幅に短縮できるため、生産効率の向上を図ることができ、未反応ビスフェノール類の少ないビスフェノールノボラック樹脂を低コストで容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明のBPAN樹脂（実施例5）のGPCチャートである。

【図2】

従来のBPAN樹脂（比較例2）のGPCチャートである。

【図3】

各種BPAN樹脂のレオメーター測定チャートである。

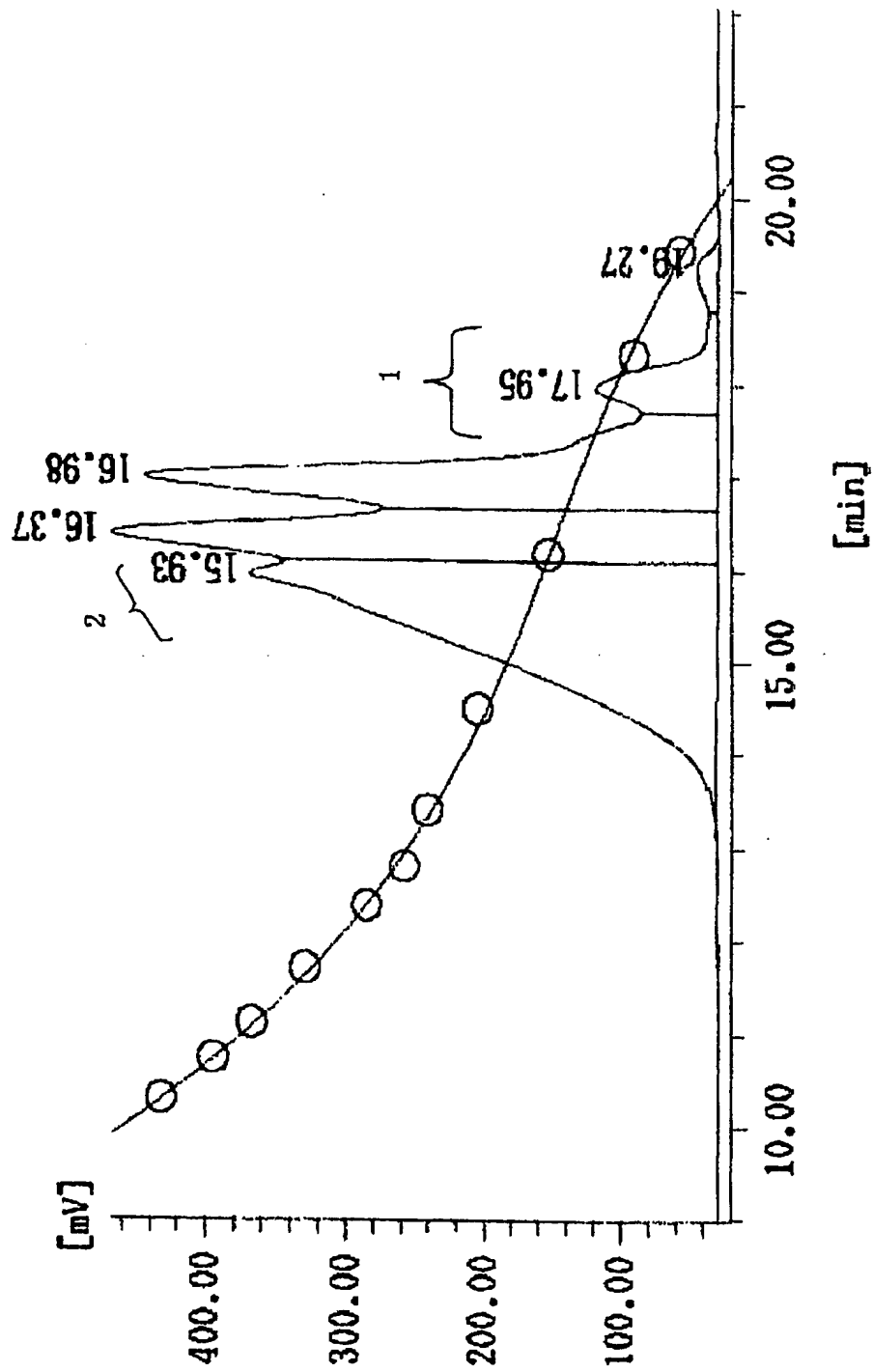
【符号の説明】

- 1 未反応ビスフェノールA
- 2 高分子量成分

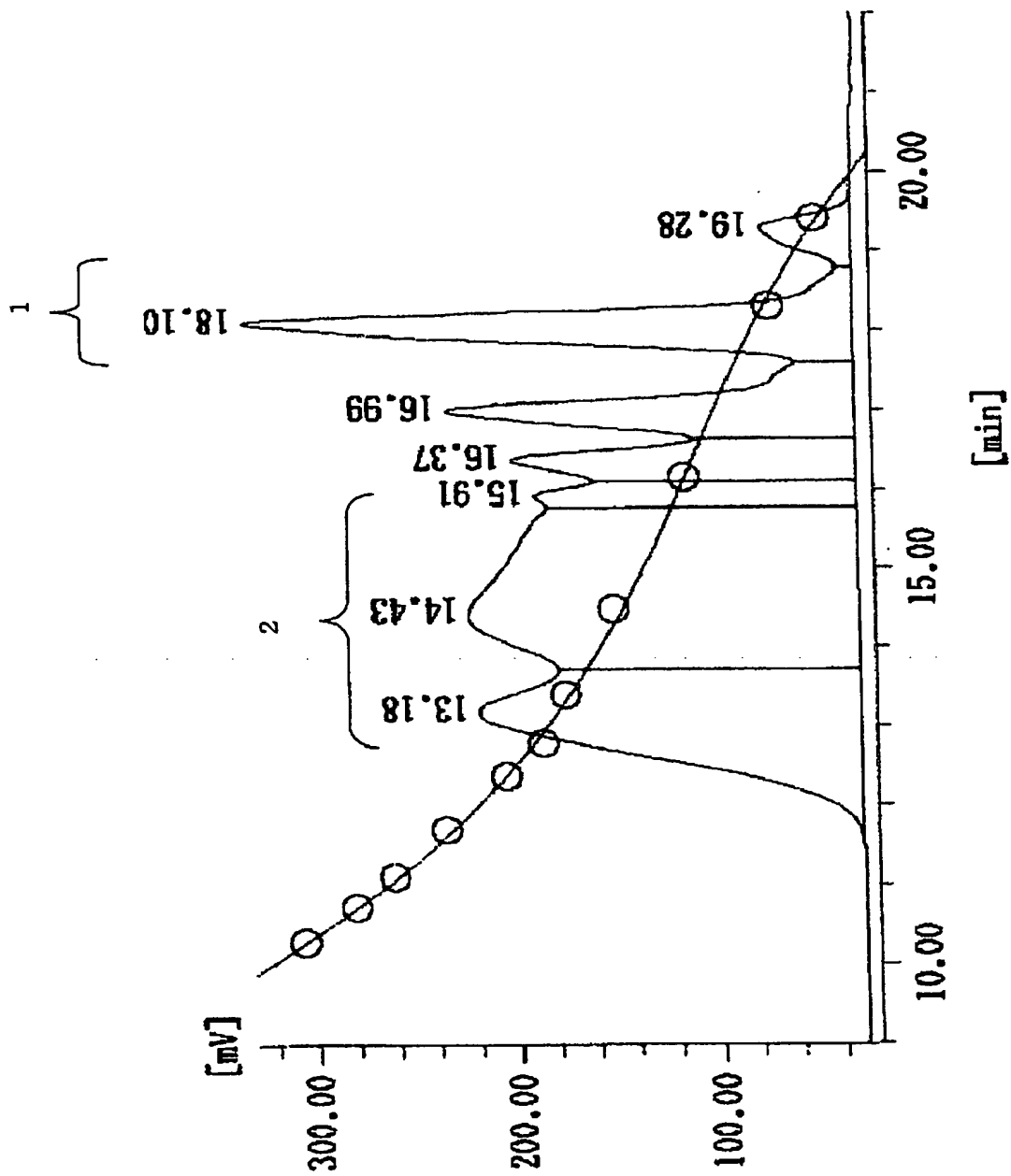
【書類名】

図面

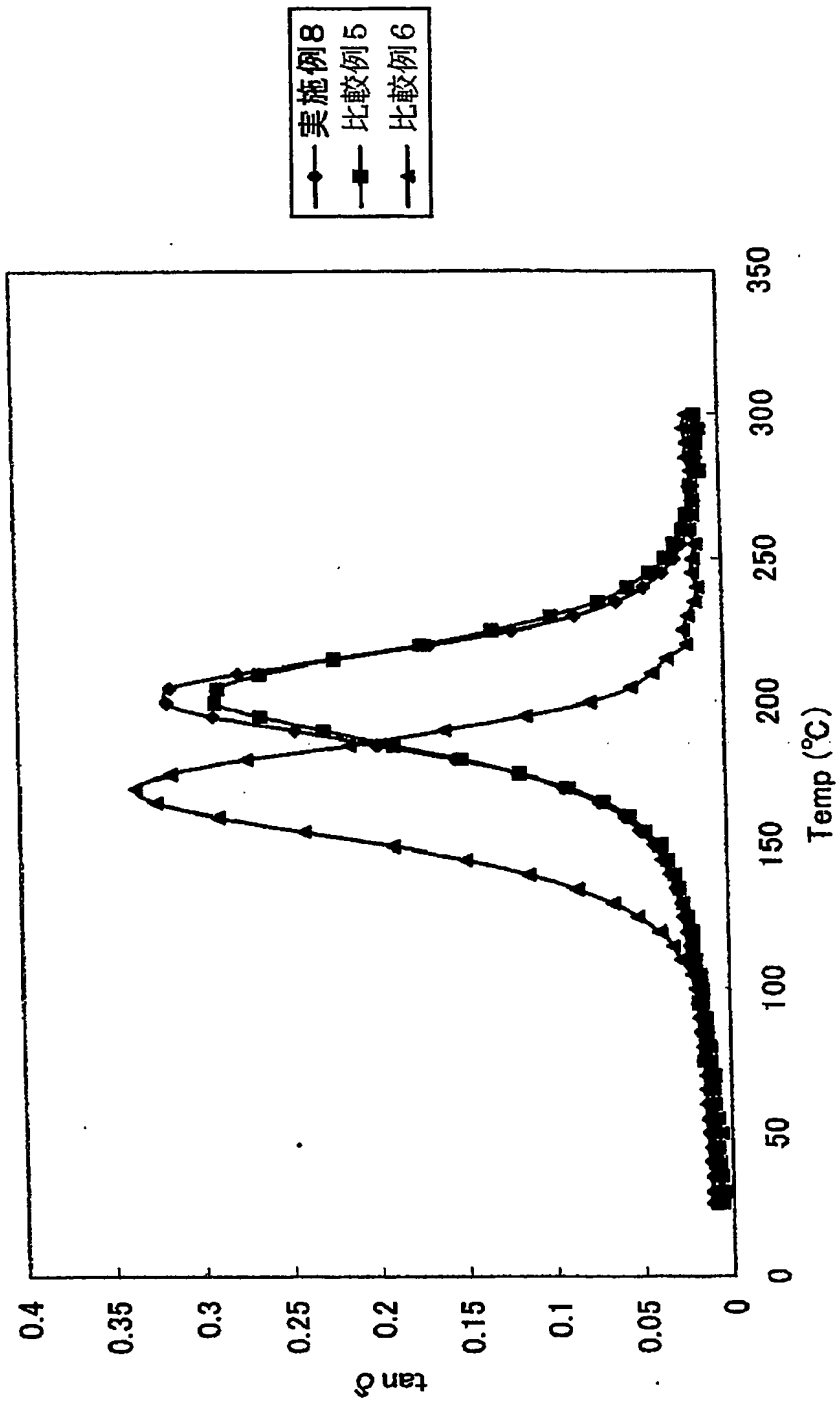
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 未反応ビスフェノールが少なく、また狭い分散度を有するビスフェノールノボラック樹脂を提供する。

【解決手段】 ゲル濾過クロマトグラフにより測定した未反応ビスフェノールが 15%以下であり、かつ重量平均分子量 (M_w) と数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) が 1.4 ~ 2.0 であるビスフェノールノボラック樹脂。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 5 2 8 8 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 1 1 7 1 0 2]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

宮崎県延岡市中の瀬町 2 丁目 5 9 5 5 番地

氏 名

旭有機材工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.